

ДУАЛЬНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ НЕКОТОРЫХ ЦИС-АЗОСОЕДИНЕНИЙ

А. П. Блохин, В. А. Поводайло, В. А. Толкачева, Д. Л. Яковлев

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

E-mail: poved@ifanbel.bas-net.by

Электронное возбуждение индивидуального хромофора молекулярных агрегатов - фундаментальная проблема, которая исследуется многие годы в органических кристаллах и биологических комплексах.

В настоящей работе анализируются причины уширения спектров флуоресценции молекул ДБО (2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ен) и диметил-ДБО (1,4-диметил-(2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ена) в газовой и конденсированных фазах. Измерены спектры поглощения и флуоресценции молекул ДБО при температуре 295 К и в стеклующейся матрице при 77 К. Максимум наиболее интенсивной низкочастотной полосы в спектре поглощения при комнатной температуре составляет 378 нм. При понижении температуры раствора до 77 К максимумы спектров смещаются на 2 нм в низкочастотную область. Длина волны чисто электронного перехода молекул ДБО в условиях струйного охлаждения составляет 376.16 нм.

Аналогичные спектры получены и для диметил-производного ДБО при комнатной температуре и 77 К.

В парах ДБО при температуре 335 К в области электронного S_0-S_1 перехода наблюдается приближенная зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания, но в низкочастотной области спектра флуоресценции наблюдается дополнительная диффузная полоса. В отличие от паров в конденсированной среде был зарегистрирован гладкий контур спектра флуоресценции с полушириной около 5000 см^{-1} , которая также существенно превышает полуширину спектра поглощения.

С целью выяснения причин уширения этих молекул в работе проведены поляризационные исследования их стеклующихся растворов при низкой температуре. Показано, что в пределах полосы испускания молекул ДБО степень поляризации P уменьшается от значения 5.8 % на длине волны испускания 400 нм до отрицательного -3.5 % на низкочастотном крыле при 590 нм. В центральной области спектра флуоресценции наблюдается линейное падение степени поляризации с ростом длины волны.

Расчетом методом *DFT/B3LYP* с базисным набором функций 6-311++*G(2d,p)* пакета программ *Gaussian03W* установлено, что S_1 уровню соответствует один линейный осциллятор с частотой электронного перехода 26095 см^{-1} и силой осциллятора 0.0002, S_2 уровню - 38586 см^{-1} с

силой осциллятора 0.0001 и S_3 уровню – 43592 см^{-1} с силой осциллятора 0.0112.

Снижение степени поляризации флуоресценции обусловлено заимствованием интенсивности из выше лежащих синглетных электронных состояний. Отрицательные значения степени поляризации в области от 457 нм до 600 нм связаны с наличием ортогонального осциллятора в испускании.

Результат аналогичный ДБО получен и для диметил-производного ДБО. Предельные значения P немного отличаются, однако ход зависимостей в целом совпадает. Для случая, когда интегральный спектр флуоресценции состоит из вкладов двух электронных полос испускания, можно произвести разложение суммарного спектра флуоресценции по вкладам составляющих полос испускания с использованием измеренных предельных значений анизотропии флуоресценции. Максимумы полос у ДБО оказались равными 420 и 460 нм, у диметил-ДБО – 427 и 467 нм, что свидетельствует о различии переходов в испускании.

Полученные результаты эксперимента можно объяснить с использованием теории молекулярных экситонов. Проявление экситонного взаимодействия у азосоединений сначала было предсказано теоретически. Согласно этой модели допускается, что электрон переходит с n орбитали неподеленной пары на p орбиталь атома азота. При наличии взаимодействия между атомами азота вырождение уровней энергии снимается с образованием двух электронно возбужденных S_1 и S_2 состояний. Переход из основного состояния в одно из приведенных будет разрешен, а в другое запрещен. Разрешенный переход $S_0 \rightarrow S_2$ у молекулы ДБО расположен на высоте 26584.1 см^{-1} , и, согласно нашим измерениям в сверхзвуковой струе, у диметил-ДБО ν_0^0 составляет 26161 см^{-1} . Ниже, приблизительно на расстоянии 2070 см^{-1} , расположен S_1 уровень. Возбуждение молекул ДБО на второй S_2 электронный уровень приводит к флуоресценции из этого состояния, а также внутримолекулярной релаксации на ниже лежащий S_1 уровень с последующей флуоресценцией и из этого состояния. Величина экситонного расщепления ΔE в приближении электростатического взаимодействия оказалась равной 412 см^{-1} , что почти в пять раз меньше экспериментального значения. Такой расчет подтверждает существенный вклад в экситонное расщепление обменных взаимодействий.